

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 septembre 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/64339 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 29/74,  
C10G 45/64

MARTENS, Johan [BE/BE]; Borheidestraat 25, B-3040  
Huldenberg (BE). CLAUDE, Marion [FR/BE]; Naamses-  
straat 60, F-03000 Leuven (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00617

(74) Mandataire : ANDREEFF, François; Institut Français  
du Pétrole, 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil  
Malmaison Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 2 mars 2001 (02.03.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (national) : JP, KR, US.

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

00/02803

2 mars 2000 (02.03.2000) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTI-

TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BENAZZI,  
Eric [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou  
(FR). MARCHAL-GEORGE, Nathalie [FR/FR]; 12,  
route du Millénaire, F-69230 Saint Genis Laval (FR).

(54) Title: ZEOLITE ZSM-48 CATALYST AND METHOD FOR IMPROVING PARAFFINIC FEEDSTOCK FLOW POINT

(54) Titre : CATALYSEUR A BASE DE ZÉOLITHE ZSM-48 ET PROCÉDÉ POUR L'AMELIORATION DU POINT D'ÉCOULEMENT DE CHARGES PARAFFINIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a catalyst comprising a support formed with at least a matrix and at least a zeolite selected from the group consisting of ZSM-48, EU-11, ZBM-30 zeolites and on said support is deposited at the zeolite, at least a noble metal from group VIII. Preferably the noble metal is localised on the outer surface of zeolite crystals, and more preferably at pore opening. The invention also concerns a method for preparing said catalyst and the use of said catalyst for treating hydrocarbon feedstocks, in particular for improving the flow point.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur comprenant un support formé d'au moins une matrice et d'au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, EU-2, EU-11, ZBM-30 et sur ledit support est déposé au niveau de la zéolithe, au moins un métal noble du G.VIII. De préférence, le métal noble est localisé sur la surface externe des cristaux de zéolithe, et de manière plus préférée en bouche de pores. L'invention concerne également un procédé de préparation du catalyseur et l'utilisation du catalyseur pour le traitement de charges hydrocarbonées, en particulier pour l'amélioration du point d'écoulement.

WO 01/64339 A1

## CATALYSEUR A BASE DE ZÉOLITHE ZSM-48 ET PROCÉDÉ POUR L'AMÉLIORATION DU POINT D'ÉCOULEMENT DE CHARGES PARAFFINIQUES

La présente invention concerne un catalyseur à base de zéolithe ZSM-48, EU-2, EU-5 11 ou ZBM-30, un procédé de préparation dudit catalyseur et un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges contenant des paraffines, linéaires et/ou peu ramifiées, longues (en général plus de 10 atomes de carbone), en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement bas et un haut indice 10 de viscosité.

### Art antérieur

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon 15 fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions. Cependant, la quantité de paraffines issues directement du pétrole, non traitées, et possédant les propriétés adéquates pour constituer des bons lubrifiants est très faible par rapport à la demande croissante dans ce secteur.

20 Le traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base ou en tant que kérósène ou carburéacteur (jet fuel).

25 En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles ou dans le kérósène ou carburéacteur conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points 30 d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que le propane ou la méthyl-éthyl cétone, on parle alors de déparaffinage au propane ou à la méthyl 35 éthyl-cétone (MEK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, longues et pas toujours aisées à mettre en oeuvre.

Un autre moyen est le traitement catalytique et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, 5 ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés. La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point de catalyseurs pour l'amélioration du point d'écoulement des charges.

### Objet de l'invention

10 L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins une matrice, au moins un métal noble du groupe VIII et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30, catalyseur dans lequel sur le support comprenant au moins une matrice et au moins l'une desdites zéolithes, une partie au 15 moins du métal noble est déposée au niveau de la zéolithe. De préférence, une partie au moins du métal noble est déposée essentiellement sur la surface de la zéolithe.

Généralement au moins 10 % du métal noble est déposé au niveau de la zéolithe, 20 avantageusement au moins 20 %. De préférence, au plus 90 % du métal noble est déposé sur la zéolithe.

Lorsque la totalité du (des) métal (métaux) noble(s) n'est pas déposée au niveau de la zéolithe, au moins une autre partie du métal noble se retrouve au niveau de la matrice, soit incluse dans la matrice (par mélange préalable à la préparation du support) soit 25 déposée sur la matrice après préparation du support.

Le catalyseur peut contenir un ou plusieurs métaux nobles. Lorsqu'un seul métal noble est présent, il est localisé en totalité ou en partie au niveau de ladite zéolithe. Une (l') autre partie est localisée au niveau de la matrice.

30 Lorsque plusieurs métaux nobles sont présents dans le catalyseur, la zéolithe et la matrice peuvent contenir des métaux différents ou identiques.

L'invention concerne également un procédé de préparation dudit catalyseur dans 35 lequel :

a) on prépare un support par mélange d'au moins une matrice et d'au moins l'une desdites zéolithes,

b) on dépose sur ledit support au moins une partie du métal noble par contact dudit support avec une solution d'au moins un complexe cationique dudit métal, pour réaliser le dépôt dudit métal noble au niveau de la zéolithe,

c) on fait éventuellement subir un traitement thermique au support contenant ledit métal noble au niveau de la zéolithe.

Dans le cas où la totalité du métal noble n'est pas utilisée dans les étapes a) et/ou b), on dépose dans une étape b') la partie restante du métal noble sur la matrice par contact du support avec une solution d'au moins un complexe anionique dudit métal.

10 L'étape b') peut être réalisée avant l'étape b), auquel cas elle est avantageusement suivie d'un traitement thermique, sous air par exemple ou sous oxygène, à une température comprise entre 200°C et 600°C, ou 300°C et 600°C, de préférence entre 250°C et 550°C ou 350°C et 550°C pendant généralement 0,5h à 10h et de préférence de 1 à 4h de manière à décomposer les sels des métaux déposés sur le support et à 15 obtenir une forme oxyde des métaux.

L'étape b') peut également être réalisée après l'étape b) et avant l'étape c).

20 A l'issue de l'étape b) ou de l'étape b') on effectue un traitement sous hydrogène afin de transformer l'élément du groupe VIII en métal et d'obtenir ainsi une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène comprend par exemple une montée lente (par exemple entre environ 1 et 5°C/minute) de la température sous courant d'hydrogène pur ou dilué jusqu'à la température maximale de réduction comprise généralement entre environ 300 et 700°C, de préférence entre environ 300 et 700°C, de préférence entre environ 300 et 650°C, suivie d'un maintien de cette température, généralement pendant 1 à 10 heure(s) de préférence pendant 1 à 5 heures. Ce traitement sous hydrogène peut-être réalisé in-situ dans la réacteur catalytique de déparaffinage ou ex-situ avant son chargement.

30

L'invention a également pour objet un procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge comportant des paraffines ayant généralement plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise au contact du catalyseur précédemment décrit. Le procédé opère généralement à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0.05 et 100  $\text{h}^{-1}$ , en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 l/l de charge.

Ledit catalyseur présente une activité et une sélectivité en déparaffinage (amélioration du point écoulement) élevées c'est à dire des rendements élevés en fraction huile. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que les rendements en fraction huile particulièrement élevés obtenus en utilisant les catalyseurs de la présente invention seraient dûs à la proximité améliorée entre les sites acides de la zéolithe présents en bouche de pores et les particules métalliques qui y sont déposées (à proximité des bouches de pores ou en partie dans les bouches de pores).

Avantageusement ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un mélange (huile) possédant un point d'écoulement plus bas et un haut indice de viscosité. Il est également applicable pour la réduction du point d'écoulement des gazoles par exemple.

**Description détaillée de l'invention**

Les zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs selon l'invention sont comprises dans le groupe formé par les zéolithes EU-2, ZSM-48, EU-11 et ZBM-30. La zéolithe EU-2 est décrite dans l'article Journal of Chemical Research, 192, (1985) et le brevet GB 2077709A (correspondant à US-4, 741, 891 ; US-4, 836, 996 ; US-4, 876, 412 ; US-5, 098 685), la zéolithe ZSM-48 est décrite dans l'article Zéolithes , 5, 355, (1985), et les brevets EP-A-23089, US-4,397,827, EP-A-15132, EP-A-142317 et US-5,961,591, la zéolithe EU-11 est décrite dans l'article Journal of Catalysis, 85, 135, (1985), et enfin la zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46504.

La similitude de la structure des zéolithes EU-2, ZSM-48, EU-11 et ZBM-30 est décrite et étudiée dans le chapitre VIII, page 275 du volume 33 de la Serie Studies in Surface Science and Catalysis, intitulé "Synthesis of high silica aluminosilicate zéolithes" de 1987, ainsi que dans les documents qui sont cités dans ce chapitre. On entend par similitude de structure des diagrammes des diffraction X comparables.

Le rapport Si/Al global des zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs selon l'invention ainsi que la composition chimique des échantillons sont déterminés par fluorescence X et absorption atomique

Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont ceux obtenus à la synthèse selon les modes opératoires décrits dans les différents documents cités ou bien

obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques.

5

Les zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs selon l'invention sont calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduisent à la forme hydrogène desdites zéolithes.

10

Les zéolithes entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention sont au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène ( $H^+$ ). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 10% et de préférence inférieur à 5% et de manière encore plus préférée inférieur à 1%. T étant un atome qui appartient à l'ensemble formé par le silicium (Si), Bore (B), Gallium (Ga) et le Fer (Fe).

15  
20

Le catalyseur objet de l'invention contient au moins une zéolithe choisie dans le groupe constitué des zéolithes ZSM-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30 ou toutes combinaisons possibles de ces dernières en mélange avec au moins une matrice ce qui forme un support, et au moins un élément hydro-déshydrogénant, qui est un métal noble du groupe VIII.

25

Dans la suite du texte on désignera par le terme support le mélange zéolithe + matrice. De préférence, avant l'introduction du métal noble au niveau de la zéolithe, le support est mis en forme.

30

La matrice est choisie dans le groupe formé par exemple par l'alumine, la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, pastillage, dragéification ou plus généralement toutes techniques connues de l'homme du métier peuvent être utilisées.

35

La teneur en zéolithe dans le support est généralement comprise entre 0,5 et 99,9 % et avantageusement comprise entre 5 et 90 % en poids.

Le catalyseur selon l'invention renferme également au moins un élément (métal) catalytique ayant une fonction hydro-déshydrogénante, qui est un métal ou composé de métal du groupe VIII. L'élément du groupe VIII est choisi dans le groupe constitué par le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le platine et le palladium, de préférence choisi dans le groupe constitué par le rhodium, l'iridium, le platine et le palladium, de manière plus préférée choisi parmi le platine ou le palladium. On peut également utiliser une combinaison de plusieurs des dits éléments du groupe VIII.

10 La teneur en métal noble dans le catalyseur est généralement inférieure à 10%, plus particulièrement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % et généralement de l'ordre de 0,5 % à 1 % poids.

15 La fonction hydrogénante telle qu'elle a été définie précédemment doit être introduite sur le support de façon à déposer ledit métal au niveau de la zéolithe, plus particulièrement sur la surface externe des cristaux de la zéolithe et de manière préférée en bouche de pores.

20 Le métal noble peut être déposé sur le support par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant le dépôt du métal sur la zéolithe. On peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal à environ 20 et avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur la zéolithe moléculaire. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée pour déposer directement le métal sur la poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

25 30 De façon générale les solutions des complexes cationiques du métal noble conviennent.

35 La localisation du métal au niveau de la zéolithe et de façon encore plus précise sur la surface externe des cristaux de la zéolithe choisie dans le groupe constitué des zéolithes ZSM-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30, peut être visualisée par les techniques de microscopie électronique et de microsonde de Castaing.

La dispersion du métal peut par exemple être mesurée par titrage avec de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans la méthode de titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, l'élément du groupe VIII est préalablement réduit c'est-à-dire qu'il subit un traitement sous flux d'hydrogène à 5 haute température dans des conditions telles que tous les atomes de l'élément accessibles à l'hydrogène soient transformés sous forme métallique. Ensuite, un flux d'oxygène est envoyé dans des conditions opératoires adéquates pour que tous les atomes de platine réduit accessibles à l'oxygène soit oxydés sous forme d'oxyde de 10 l'élément. En calculant la différence entre la quantité d'oxygène introduit et la quantité d'oxygène sortante, on accède à la quantité d'oxygène consommée. On peut déduire de cette dernière valeur la quantité de métal accessible à l'oxygène. La dispersion est alors égale au rapport quantité de métal accessible à l'oxygène sur quantité totale 15 d'élément dans le catalyseur.

Par ailleurs, le choix du précurseur métallique utilisé pour réaliser le dépôt du métal 15 hydro-déshydrogénant, permet aussi d'influer sur la dispersion obtenue après les étapes de calcination et de réduction.

Un catalyseur préféré selon l'invention contient au moins une partie du métal noble au 20 niveau de la matrice.

Cette fraction peut être incluse dans la matrice (par exemple sous forme de gel 25 d'alumine) avant son mélange avec la zéolithe pour former le support.

De façon préférée, cette fraction est déposée sur la matrice par traitement du support 25 avec une solution d'un composé du métal noble qui est généralement un complexe anionique.

Le métal noble est alors introduit sur le support au niveau de la matrice par toutes 30 méthodes connues de l'homme du métier par exemple par au moins une imprégnation à sec d'une solution contenant les sels précurseurs des métaux choisis dans le groupe VIII.

D'une manière préférée on utilise par exemple Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>,2Cl<sup>-</sup> et Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>,2OH<sup>-</sup> dans le cas du platine et Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, 2Cl<sup>-</sup>, dans le cas du palladium, par imprégnation à sec .

Cette étape de dépôt sur la matrice du support peut être réalisée, de préférence, avant le dépôt du métal noble sur la zéolithe. De façon avantageuse, après dépôt sur la matrice, on procède à un traitement thermique, sous air par exemple ou sous oxygène, à une température comprise entre 200°C et 600°C, ou 300°C et 600°C, de préférence entre 250°C et 550°C ou 350°C et 550°C pendant généralement 0,5h à 10h et de préférence de 1 à 4h de manière à décomposer les sels des métaux déposés sur le support et à obtenir une forme oxyde des métaux.

On peut également déposer le métal noble sur la matrice après le dépôt sur la zéolithe.

Il est également possible de former un gel d'alumine et le comalaxer avec la zéolithe en présence d'au moins une partie du métal noble, puis extruder le support et déposer si besoin l'autre partie du métal noble, de préférence au moins en partie sur la zéolithe.

De façon générale, l'invention concerne également tout procédé de traitement de charges hydrocarbonées avec ledit catalyseur selon l'invention.

Le catalyseur, avant de traiter les charges hydrocarbonées, doit généralement subir un traitement sous hydrogène afin de transformer l'élément du groupe VIII en métal et d'obtenir ainsi une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène comprend par exemple une montée lente (par exemple entre environ 1 et 5°C/minute), de la température sous courant d'hydrogène pur ou dilué jusqu'à la température maximale de réduction comprise généralement entre environ 300 et 700°C, de préférence entre environ 300 et 700°C, de préférence entre environ 300 et 650°C, suivie d'un maintien de cette température, généralement pendant 1 à 10 heure(s) de préférence pendant 1 à 5 heures. Ce traitement sous hydrogène peut-être réalisé in-situ dans la réacteur catalytique ou ex-situ avant son chargement.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour la réduction du point d'écoulement des charges hydrocarbonées avec ledit catalyseur.

Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

5

La charge à traiter est paraffinique et dans la majeure partie des cas elle comporte des paraffines à plus de 10 atomes de carbone, c'est par exemple une coupe C<sub>10</sub><sup>+</sup>. Son point d'ébullition initial est généralement supérieur à environ 175 °C, de préférence c'est une coupe lourde à point d'ébullition d'au moins 280°C et avantageusement à 10 point d'ébullition d'au moins 380°C.

La charge est souvent composée, entre autres, de paraffines linéaires et/ou peu ramifiées comportant plus de 10 atomes de carbone, de préférence de 15 à 50 atomes de carbone et avantageusement de 15 à 40 atomes de carbone. Les charges lourdes (pour faire des huiles) contiennent des paraffines ayant essentiellement plus de 30 atomes de carbone, les gazoles contiennent généralement des paraffines à 10-30 atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour traiter des distillats paraffiniques tels que les distillats moyens qui englobent les gazoles, les kérosènes, les carburéacteurs, les distillats sous vidé et toutes autres fractions dont le point d'écoulement et la viscosité doivent être adaptés pour rentrer dans le cadre des spécifications

25 Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention peuvent contenir des paraffines, des oléfines, des naphtènes, des aromatiques et aussi des hétérocycles et avec une proportion importante de n-paraffines de haut poids moléculaire et de paraffines très peu branchées également de haut poids moléculaire.

30 Ces charges peuvent présenter des teneurs en n-paraffines à plus de 10 atomes de carbone de haut poids moléculaire, et de paraffines à plus de 10 atomes de carbone très peu branchées également de haut poids moléculaire, supérieures à 30 % et jusqu'à environ 90 %, voire dans certains cas supérieures à 90 % poids. Le procédé est particulièrement intéressant lorsque cette proportion est d'au moins 60 % poids.

35

On peut citer comme exemple d'autres charges traitables selon l'invention et à titre non limitatif, les bases pour huiles lubrifiantes, les paraffines de synthèse issues du

procédé Fischer-Tropsch, les poly-alphaoléfines à haut point d'écoulement, les huiles de synthèse, les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles, les distillats moyens issus du FCC (LCO et HCO) et les résidus d'hydrocraquage. Le procédé peut également s'appliquer à d'autres composés contenant une chaîne n-alcane tels que 5 définis précédemment, par exemple des composés n-alkylcycloalcanes, ou comportant au moins un groupe aromatique.

La charge à traiter possède de préférence une teneur en composés azotés inférieure à environ 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids. La teneur en 10 soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids. La teneur en métaux de la charge, tels que Ni ou V, est extrêmement réduite, c'est à dire inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure à 10 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 2 ppm poids. Ainsi donc, dans la plupart des cas, la charge a subi 15 au moins un hydrotraitements avant d'être soumise au procédé selon l'invention.

Ainsi le procédé selon l'invention permet d'améliorer le point d'écoulement des produits hydrocarbonés (gasoils, huiles...) mais aussi dans le cas des huiles 20 d'améliorer leur indice de viscosité.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 170 et 500°C et de préférence entre 180 et 470°C, avantageusement 190-450°C ;
- la pression est comprise entre 1 et 250 bar et de préférence entre 10 et 200 bar;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le 25 taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur C1 conforme à l'invention

La zéolithe ZSM-48 utilisée dans cet exemple est synthétisée selon le mode opératoire décrit dans le volume 33 pages 282-284 de la série *Studies in Surface Science and Catalysis* et en suffisamment grande quantité de façon à pouvoir préparer les 5 différents catalyseurs contenus dans les exemples de ce brevet. Elle est ensuite soumise à une calcination sous flux d'air sec durant 9 heures à 550°C de manière à éliminer le structurant organique utilisé pour sa synthèse. Puis, elle subit 3 échanges cationiques par des solutions de nitrate d'ammonium 5N à 100°C durant 3 heures chacun. La zéolithe ZSM-48 forme ammonium ainsi obtenue présente alors un rapport 10 Si/Al de 57 et une teneur en sodium de 38 ppm poids.

La zéolithe est malaxée avec un gel d'alumine peptisée par de l'acide nitrique, à raison de 60% de zéolithe et 40% de gel d'alumine. La pâte ainsi obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C sous air pendant 15 2 heures.

Sur ce support est déposé par imprégnation à sec une solution aqueuse de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 2Cl<sup>-</sup>, de telle manière que la teneur en platine déposé sur le support soit au final de 0,45% poids. Puis les extrudés sont calcinés sous air à 550°C. La dispersion du métal mesurée par titrage H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est de 43%. Cette préparation conduit à un catalyseur pour 20 lequel le Pt est très majoritairement localisé au niveau de la zéolithe ZSM-48 (plus de 90 % du métal est sur la zéolithe).

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C2 conforme à l'invention

25 Dans cet exemple, le support utilisé est le même que celui préparé dans l'exemple 1 avant introduction du métal noble. La différence de cet exemple réside dans le fait que le platine est introduit sur l'alumine et sur la zéolithe ZSM-48. Tout d'abord du platine est introduit très majoritairement sur l'alumine en réalisant un échange anionique en utilisant une solution d'acide hexachloroplatinique. Les extrudés sont ensuite calcinés 30 sous air à 550°C. La teneur en métal fixée est de 0,15%. Puis 0,42% de platine, par rapport au support, sont introduits très majoritairement au niveau de la zéolithe ZSM-48, en réalisant une imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 2OH<sup>-</sup>. Par "très majoritairement" on comprend au moins 90 % du métal, et généralement au moins 90 % voire le plus souvent près de 99-100 %. La dispersion 35 globale du Pt mesurée par titrage H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est de 52%.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C3 conforme à l'invention

Dans cet exemple, le support utilisé est le même que celui utilisé dans l'exemple 1 avant introduction de tout métal noble. La différence de cet exemple par rapport à 5 l'exemple 2 réside dans le fait que du platine est introduit sur l'alumine et du palladium sur la zéolithe ZSM-48.

Premièrement, du platine est introduit très majoritairement sur l'alumine en réalisant un échange anionique en utilisant une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique 10  $H_2PtCl_6$ . Les extrudés sont ensuite calcinés sous air à 550°C. La teneur en métal fixe est de 0,18% poids. Puis 0,36% poids de Palladium par rapport au support sont introduits très majoritairement au niveau de la zéolithe ZSM-48 en réalisant une imprégnation à sec par une solution aqueuse de  $Pt(NH_3)_4^{2+}$ ,  $2OH^-$ . La dispersion globale des métaux mesurée par titrage  $H_2-O_2$  est de 39%.

15 Exemple 4 : Evaluation des catalyseurs C2 et C3 en hydroisomérisation du n-C18

Dans cet exemple les catalyseurs ont été évalués en hydroisomérisation d'un mélange 20 comprenant 2% molaire de n-octadécane (n-C18) et 98% molaire de n-heptane, ce dernier n'est pas transformé dans les conditions de la réaction.

La température de réaction est de 233°C et le rapport molaire H2/hydrocarbure en entrée de réacteur est de 13 mol./mol. On a fait varier les vitesses spatiales de 25 manière à couvrir la plus large gamme possible de conversion. Ainsi qu'il est connu de l'homme du métier, les catalyseurs ont été préalablement réduits.

Les résultats catalytiques obtenus sont regroupés dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1

|  | Catalyseurs conformes |    |
|--|-----------------------|----|
|  | C1                    | C2 |
| Rendement maximum en produits multibranchés à 18 atomes de carbone (i-C18) % poids | 50                    | 51 |
| Rendement en produits de craquage (ayant moins de 18 atomes de carbone) (% poids)  | 25                    | 24 |

Ces résultats montrent que les catalyseurs selon l'invention permettent d'atteindre des rendements intéressants en produits isomérisés, multibranchés, à 18 atomes de carbone.

5 **Exemple 5 : Evaluation des catalyseurs C1, C2 et C3 sur un résidu d'hydrocraquage**

Les catalyseurs C1, C2 et C3 ont été évalués pour traiter un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

10 Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

|                              |      |
|------------------------------|------|
| Teneur en soufre (ppm poids) | 10   |
| Teneur en azote (ppm poids)  | 1    |
| Point d'écoulement (°C)      | + 40 |
| Point initial                | 281  |
| 10%                          | 345  |
| 50%                          | 412  |
| 90%                          | 470  |
| Point final                  | 543  |

Les catalyseurs C1, C2 et C3 dont la préparation est décrite respectivement dans les exemples 1 et 2 sont utilisés pour préparer une huile de base à partir de la charge décrite ci-dessus.

15 Les catalyseurs sont préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réacteur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min, puis un palier de 2 heures à 450°C. Durant ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'H<sub>2</sub> par litre de catalyseur.

20 Dans le cas du catalyseur C1, la réaction a lieu à 330°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 1 h<sup>-1</sup> et un débit d'hydrogène de 1000 litres d'H<sub>2</sub> par litre de charge. Dans le cas du catalyseur C2, la réaction a lieu à 325°C, les autres conditions opératoires étant par ailleurs identiques à celles utilisées pour tester  
25 le catalyseur C1. Dans le cas du catalyseur C3, la réaction a lieu à 330°C, les autres conditions opératoires étant par ailleurs identiques à celles utilisées pour tester le catalyseur C1.

Les caractéristiques de l'huile obtenue, fraction 380°C+, sont reportées dans le tableau 2, ci-après.

|  | Catalyseur C1 | Catalyseur C2 | Catalyseur C3 |
|--|---------------|---------------|---------------|
| Indice de Viscosité VI de la fraction 380°C+ | 127           | 129           | 128           |
| Point d'écoulement (°C)                      | -21           | -19           | -20           |
| Rendement Huile (380°C+) (% poids)           | 79,6          | 78,9          | 79,3          |

- 5 Ces exemples montrent tout l'intérêt à utiliser des catalyseurs selon l'invention, qui permettent d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

**REVENDICATIONS**

1. Catalyseur comprenant au moins une matrice, au moins un métal noble du groupe VIII et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par ZSM-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30, catalyseur extrudé dans lequel sur le support comprenant au moins une matrice et au moins l'une desdites zéolithes, une partie au moins du métal noble est déposée au niveau de la zéolithe.
- 5 2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel une partie au moins du métal noble est déposée essentiellement sur la surface de la zéolithe.
- 10 3. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie dudit métal noble est déposée au niveau de la zéolithe, et une autre partie étant localisée au niveau de la matrice.
- 15 4. Catalyseur selon la revendication 3 dans lequel au moins 10% pds de la totalité du métal noble est au niveau de la matrice.
- 20 5. Catalyseur selon l'une des revendications 3 ou 4 dans lequel le métal noble est déposé sur la matrice.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 3 ou 4 dans lequel le métal noble est mélangé à la matrice.
- 25 7. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel le métal noble est choisi dans le groupe formé par le palladium, le platine, l'iridium et le rhodium.
8. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel le métal noble est le même pour la zéolithe et pour la matrice.
- 30 9. Catalyseur selon l'une des revendications 1-7 dans lequel les métaux nobles de la zéolithe et de la matrice sont différents.
- 35 10. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications précédentes qui comprend au moins une matrice, au moins un métal noble du G-VIII et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par ZSM-48, EU-2, EU-11, ZBM-30, procédé dans lequel

5                   a)- on prépare un support extrudé par mélange d'au moins une matrice et d'au moins l'une desdites zéolites puis extrusion,

                  b)- on dépose sur ledit support au moins une partie du métal noble par contact dudit support avec une solution d'au moins un complexe cationique dudit métal, pour réaliser le dépôt dudit métal noble au niveau de la zéolithe,

                  c)- on fait subir un traitement thermique au support contenant ledit métal noble au niveau de la zéolithe.

10                 11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel, dans la matrice utilisée dans l' étape a) contient au moins une partie du métal noble.

15                 12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel, dans le cas où la totalité du métal noble n'est pas utilisée dans les étapes a) ou b), on dépose dans une étape b') la partie restante du métal noble sur la matrice par contact du support avec une solution d'au moins un complexe anionique dudit métal.

20                 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel l'étape b') est réalisée avant l'étape b).

                  25         14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le produit obtenu à l'issue de l'étape b') subit un traitement thermique avant d'être traité dans l'étape b).

                  30         15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel l'étape b') est réalisée après l'étape b) et avant l'étape c).

                  35         16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le métal noble a été déposé directement sur la poudre de zéolithe avant son mélange avec la matrice.

                  35         17. Procédé pour le traitement d'hydrocarbures avec un catalyseur comprenant au moins une matrice au moins un métal noble du G VIII et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par ZSM-48, EU-2, EU-11, ZBM-30, catalyseur dans lequel sur le support comprenant au moins une matrice et au moins l'une des desdites zéolites, une partie au moins du métal noble est déposée au niveau de la zéolithe.

18. Procédé selon la revendication 17 pour la réduction du point d'écoulement de charges hydrocarbonées.
19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel la charge paraffinique présente un point d'ébullition initial supérieur à 175°C, une teneur en composés azotés inférieure à 200 ppm pds, une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds et une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, le procédé opérant à une température de 170-500°C, sous 1-250 bars, avec une vitesse volumique horaire de 0,05 - 100h<sup>-1</sup>, et en présence de 50-2000 litres d'hydrogène / litre de charge.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications 18 à 19 avec un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparé par le procédé selon l'une des revendications 10 à 16.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
T/FR 01/00617A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J29/74 C10G45/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C10G C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, API Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 306 237 A (MOBIL OIL CORP)<br>8 March 1989 (1989-03-08)<br>the whole document<br>---  | 1,2,4,7,<br>10,17-20  |
| X          | US 5 122 489 A (DESSAU RALPH M)<br>16 June 1992 (1992-06-16)<br>claims 1-9,13<br>column 5, line 3 - line 32<br>example 1<br>---                                | 1-5,7,<br>9-12,17     |
| X          | WO 99 41333 A (BAUMGARTNER JOSEPH ERNEST<br>;EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US); LIN)<br>19 August 1999 (1999-08-19)<br>page 5, line 6 -page 6, line 11<br>--- | 1-9,<br>17-20<br>-/-  |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2001

Date of mailing of the international search report

17/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

T/FR 01/00617

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A        | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 199918<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class H06, AN 1999-208845<br/> XP002152443<br/> &amp; JP 11 047593 A (TOYOTA JIDOSHA KK),<br/> 23 February 1999 (1999-02-23)<br/> abstract</p> <p>---</p> <p>P. MERIAUDEAU, V.A. TUAN, V.T. NGHIEM, G.<br/> SAPALY AND C. NACCACHE: "Comparative<br/> evaluation of the catalytic properties of<br/> SAPO-31 and ZSM-48 for the<br/> hydroisomerization of n-octane: Effect of<br/> the acidity"<br/> JOURNAL OF CATALYSIS.,<br/> vol. 185, no. 2,<br/> 25 July 1999 (1999-07-25), pages 435-444,<br/> XP002152442<br/> ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN., US<br/> ISSN: 0021-9517<br/> the whole document</p> <p>-----</p> | 1-20                  |
| A        |   | 1-20                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

National Application No

T/FR 01/00617

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |           | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| EP 0306237 A                           | 08-03-1989       | US                      | 4882307 A | 21-11-1989       |
|  |                  | AU                      | 2091888 A | 02-03-1989       |
|  |                  | CA                      | 1321384 A | 17-08-1993       |
|  |                  | DE                      | 3876179 A | 07-01-1993       |
|  |                  | DE                      | 3876179 T | 01-07-1993       |
|  |                  | JP                      | 1104346 A | 21-04-1989       |
|  |                  | ZA                      | 8806557 A | 30-05-1990       |
| US 5122489 A                           | 16-06-1992       | NONE                    |           |                  |
| WO 9941333 A                           | 19-08-1999       | AU                      | 2763199 A | 30-08-1999       |
|  |                  | EP                      | 1054941 A | 29-11-2000       |
| JP 11047593 A                          | 23-02-1999       | NONE                    |           |                  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No

PT/FR 01/00617

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01J29/74 C10G45/64

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B01J C10G C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, API Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | EP 0 306 237 A (MOBIL OIL CORP)<br>8 mars 1989 (1989-03-08)<br>1e document en entier<br>---  | 1,2,4,7,<br>10,17-20          |
| X         | US 5 122 489 A (DESSAU RALPH M)<br>16 juin 1992 (1992-06-16)<br>revendications 1-9,13<br>colonne 5, ligne 3 - ligne 32<br>exemple 1<br>---                     | 1-5,7,<br>9-12,17             |
| X         | WO 99 41333 A (BAUMGARTNER JOSEPH ERNEST<br>;EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US); LIN)<br>19 août 1999 (1999-08-19)<br>page 5, ligne 6 -page 6, ligne 11<br>--- | 1-9,<br>17-20<br>-/-          |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*8\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Bande Internationale No

T/FR 01/00617

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A         | <p><b>DATABASE WPI</b><br/> Section Ch, Week 199918<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class H06, AN 1999-208845<br/> XP002152443<br/> &amp; JP 11 047593 A (TOYOTA JIDOSHA KK),<br/> 23 février 1999 (1999-02-23)<br/> abrégé</p> <p>-----</p>   | 1-20                          |
| A         | <p>P. MERIAUDEAU, V.A. TUAN, V.T. NGHIEM, G.<br/> SAPALY AND C. NACCACHE: "Comparative<br/> evaluation of the catalytic properties of<br/> SAPO-31 and ZSM-48 for the<br/> hydroisomerization of n-octane: Effect of<br/> the acidity"<br/> JOURNAL OF CATALYSIS.,<br/> vol. 185, no. 2,<br/> 25 juillet 1999 (1999-07-25), pages<br/> 435-444, XP002152442<br/> ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN., US<br/> ISSN: 0021-9517<br/> le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-20                          |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements re aux membres de familles de brevets

ande Internationale No

T/FR 01/00617

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |           | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|-----------|------------------------|
| EP 0306237                                      | A 08-03-1989           | US                                      | 4882307 A | 21-11-1989             |
|   |                        | AU                                      | 2091888 A | 02-03-1989             |
|   |                        | CA                                      | 1321384 A | 17-08-1993             |
|   |                        | DE                                      | 3876179 A | 07-01-1993             |
|   |                        | DE                                      | 3876179 T | 01-07-1993             |
|   |                        | JP                                      | 1104346 A | 21-04-1989             |
|   |                        | ZA                                      | 8806557 A | 30-05-1990             |
| US 5122489                                      | A 16-06-1992           | AUCUN                                   |           |                        |
| WO 9941333                                      | A 19-08-1999           | AU                                      | 2763199 A | 30-08-1999             |
|   |                        | EP                                      | 1054941 A | 29-11-2000             |
| JP 11047593                                     | A 23-02-1999           | AUCUN                                   |           |                        |